

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019528

International filing date: 27 December 2004 (27.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-263869
Filing date: 10 September 2004 (10.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

04.01.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 9 月 1 0 日
Date of Application:

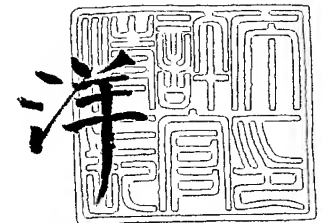
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 6 3 8 6 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 6 3 8 6 9]

出 願 人 東 洋 紡 績 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 1 2 2 3 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 CN04-0039
【提出日】 平成16年 9月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 73/22
C08G 73/14

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
所内
【氏名】 堤 正幸

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
所内
【氏名】 河原 恵造

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
所内
【氏名】 安井 潤

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
所内
【氏名】 森野 盛雄

【特許出願人】
【識別番号】 000003160
【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000619
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とするフィルムであつて、120℃、24時間の条件で真空乾燥したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比 ϵ_{65}/ϵ_D が1.00～1.10の範囲であることを特徴とするポリイミドベンゾオキサゾールフィルム。

【請求項 2】

170℃で7分間ヘリウムパージして予備乾燥した後のフィルムを直ちに500℃で10秒間加熱する間に揮発する高温での揮発水分量が5000ppm以下であることを特徴とする請求項1記載のポリイミドベンゾオキサゾールフィルム。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリイミドベンゾオキサゾールフィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルム、特に高周波対応の電子部品の基材として好適である湿度依存性の少ない電気特性に優れたポリイミドベンゾオキサゾールフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

情報通信機器（放送機器、移動体無線、携帯通信機器等）、レーダーや高速情報処理装置などといった電子部品の基材の材料として、従来、セラミックが用いられていた。セラミックからなる基材は耐熱性を有し、近年における情報通信機器の信号帯域の高周波数化（GHz帯に達する）にも対応し得る。しかし、セラミックはフレキシブルでなく、薄くできないので使用できる分野が限定される。

【0003】

そのため、有機材料からなるフィルムを電子部品の基材として用いる検討がなされ、ポリイミドからなるフィルム、ポリテトラフルオロエチレンからなるフィルムが提案されている。ポリイミドからなるフィルムは耐熱性に優れ、また、強靱であるのでフィルムを薄くできるという長所を備える一方、高周波の信号への適用において、信号強度の低下や信号伝達の遅れなどといった問題が懸念される。ポリテトラフルオロエチレンからなるフィルムは、高周波にも対応し得るが、弾性率が低いのでフィルムを薄くできない点、表面への金属導体や抵抗体などとの接着性が悪いという点、線膨張係数が大きく温度変化による寸法変化が著しくて微細な配線をもつ回路の製造に適さない点等が問題となり、使用できる分野が限定される。このように、耐熱性、高周波対応、フレキシブル性を両立した基材用のフィルムは未だ得られていない。

【0004】

また、弾性率を高くしたポリイミドフィルムとして、ベンゾオキサゾール環を主鎖に有するポリイミドからなるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムが提案されている（特許文献1参照）。このポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを誘電層とするプリント配線板も提案されている（特許文献2、特許文献3参照）。

【特許文献1】特開平6-56992号公報

【特許文献2】特表平11-504369号公報

【特許文献3】特表平11-505184号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、ミリ波領域に達する超高周波への対応においては、従来報告されているポリイミドベンゾオキサゾールフィルムからなる基材の使用は、セラミックからなる基材の使用に比べて劣る。具体的には、環境性特に湿度に対する依存が大きく、高周波信号の伝送効率が低く、応答速度が遅い（パルス信号の立ち上がりが悪い）ため、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを用いた回路の動作が高速化し難い。

本発明は、耐熱性、高周波対応、フレキシブル性をより高いレベルで保持し、電気特性特に湿度依存性の小さいポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定の電気特性が発現する様にポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを得るため、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドベンゾオキサゾールの前駆体フィルムを閉環イミド化に際し少なくとも400℃以上の温度で少なくとも5分間

保持することなどによって、500℃で10秒間加熱する間に揮発する水分量（高温での揮発水分量）が、予備乾燥前のフィルムに対して5000ppm以下であるイミド化率の高いポリイミドベンゾオキサゾールフィルムとなり、該フィルムの乾燥時と湿潤時との比誘電率の比が一定範囲に入り、比誘電率を従来になく低くすることができ電気特性に優れたポリイミドベンゾオキサゾールフィルムが得られ、それらが耐熱性、高周波対応、フレキシブル性を併せ持つことを見出して、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とするフィルムであって、120℃、24時間の条件で真空乾燥したフィルムの空洞共振振動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振振動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比 ϵ_{65}/ϵ_D が1.00から1.10の範囲であることを特徴とするポリイミドベンゾオキサゾールフィルムであり、またフィルムの500℃で10秒間加熱する間に揮発する水分量が、予備乾燥前のフィルムに対して5000ppm以下である前記のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムである。

【発明の効果】

【0007】

本発明のフィルムは、従来公知のポリイミドフィルムに比べて、乾燥時と湿潤時との比誘電率の比が一定範囲に入るものであり、500℃で10秒間加熱する間に揮発する水分量が、予備乾燥前のフィルムに対して5000ppm以下であるイミド化率の高いポリイミドベンゾオキサゾールフィルムであり、電気特性に優れ、高周波に対してより低損失であり、より応答速度が速いため（パルス信号の立ち上がりが良好）、このポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを用いてなる回路は湿度依存性の小さい動作が期待できる。同時に、従来のポリイミドフィルムより高い剛性、強度、耐熱性も有するので、高周波数化された電子機器への使用やその他の電子機器への使用に好適である。特にフレキシブルな電子回路基板の基材として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とするフィルムであり、120℃、24時間の条件で真空乾燥したフィルムの空洞共振振動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振振動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比 ϵ_{65}/ϵ_D が1.00～1.10の範囲であることを特徴とするポリイミドベンゾオキサゾールフィルムである。好ましい態様は、フィルムを500℃で10秒間加熱する間に揮発する水分量が、予備乾燥前のフィルムに対して5000ppm以下であるイミド化率の高いポリイミドベンゾオキサゾールフィルムである。

ここで主成分なる表現は、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドベンゾオキサゾールが全ポリマー成分中70モル%以上であるポリマーからなることを意味しかつフィルム中においても前記ポリマーが90質量%以上含むことを意味するものである。

【0009】

本発明のポリイミドベンゾオキサゾールフィルム（以下PIBOフィルムとも称する）は、ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを重縮合させて得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とする略平板状の（長尺）フィルムであり、120℃、24時間の条件で真空乾燥したフィルムの空洞共振振動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振振動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比 ϵ_{65}/ϵ_D が1.00～1.10の範囲であることを特徴とす

るフィルムであり、不活性ガス雰囲気下、170℃で7分間保持して予備乾燥した後、500℃で10秒間加熱した場合における、前記500℃で10秒間加熱する間に揮発する水分の、予備乾燥前のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムに対する量(ppm)(以下、本明細書中においては、「500℃で10秒間加熱する間に揮発する水分量または高温での揮発水分量」と略することがある。)が5000ppm以下であることを特徴とし、当該高温での揮発水分量は、好ましくは4000ppm以下であり、さらに好ましくは3000ppm以下である。

フィルムの比誘電率はフィルム面方向に入る信号に対して定義される。高周波対応の観点からはフィルムの比誘電率は小さい方が好ましく、また特定の範囲を有する。空洞共振摂動法により測定される本発明のフィルムの1~200GHzにおける20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振摂動法によって測定される比誘電率 ϵ_{65} は、好ましくは3以下であり、より好ましくは2.75~3.0であり、更に好ましくは2.75~2.9である。

比誘電率の下限は、高周波特性の観点からは小さいほど好ましいが、PIBOフィルムにおいて比誘電率を所定範囲以下にすると、他の物性、特に機械特性が著しく低下するために実用上好ましくない。

本発明のフィルムの1~200GHzにおける誘電正接は小さい方が好ましく、0.01以下が好ましく、さらに0.003以下が好ましく、なおさらに0.001以下が好ましい。誘電正接の下限は特に定められるものではないが、フィルム製造上の観点から、例えば0.0001が挙げられる。

【0010】

高温での揮発水分量が、5000ppmより大きい場合は、ボイド等の発生によるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの腫れが大きくなりすぎ、剥がれに伴う接触不良が発生しやすくなる。

「高温での揮発水分量」は少なければ少ないほど好ましいが、製造の容易性、コスト等を考慮すれば、実質的に不具合が生じない程度にすればよく、その下限としては、具体的には10ppmである。

「高温での揮発水分量」の測定において、まずポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを、不活性ガス雰囲気下、170℃で7分間保持して予備乾燥するのは、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムに吸着されている水分を除去するためである。当該工程により、予備乾燥後に発生する水分は、残存したアミド酸の縮合により発生した水分に由来するものであると考えられる。ここで、不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、ネオン等が挙げられる。

【0011】

本発明における高温での揮発水分量は、キューリーポイント型熱分解装置を用いたGCMS法によって測定されるものである。具体的には、高温での揮発水分量は、以下の方法により測定する。すなわち、あらかじめ加熱乾燥処理したホイル(例えば、日本分析工業製パイロホイル等)に、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの試料を8mgを目安に精秤し(秤量値をA(mg)とする。)、キューリーポイント型熱分解装置(例えば、HP社製、JHS-3等)内の保温温度を170℃にセットして、試料ホイルを導入、7分間不活性ガス(好ましくは、ヘリウム)でパージして、フィルム中に吸着している水分を除去する。その後、直ちに発振操作により500℃で10秒間加熱し、その500℃で10秒間加熱している間にフィルムから揮発して検出される $m/z=18$ の水イオンピークの面積を求め、絶対検量線法により揮発水分量(B(μg))を求め、高温での揮発水分量を次式により算出する。

$$\text{高温での揮発水分量(ppm)} = B(\mu g) / (A(mg) \times 1000)$$

上記検量線は、例えば、無水硫酸ナトリウム等により脱水した溶媒(例えば、メタノール等)に、一定量の水を添加した標準液を調製し、GCMSにより $m/z=18$ の水イオンピーク面積を用いて作成したものを用いることができる。このときの検量線は、例えば、式: 発生水分量B(μg) = $a x + b$ (式中、aは傾きを、bは切片を、xはピーク面

積を示す。)で表すことができ、xに水イオンピークの面積値を代入することにより発生水分量Bを求めることができる。

【0012】

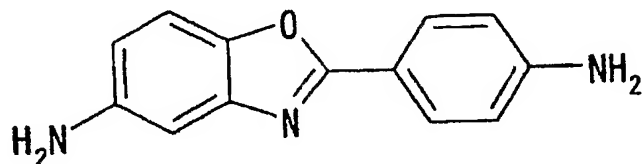
<芳香族ジアミン類>

本発明で用いるベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類としては、具体的には以下のものが挙げられる。

【0013】

【化1】

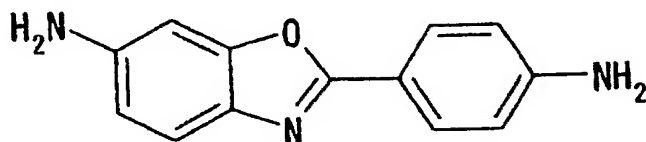
5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0014】

【化2】

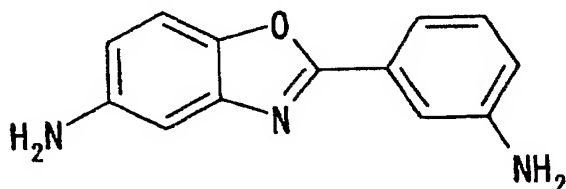
6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0015】

【化3】

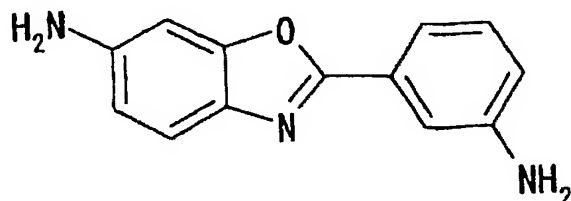
5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0016】

【化4】

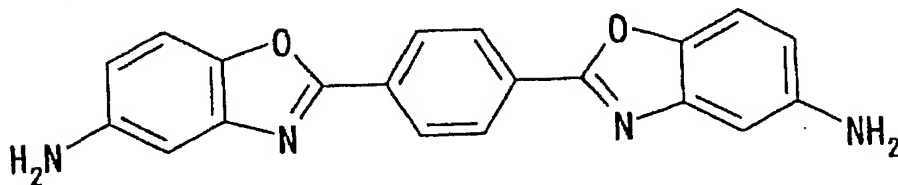
6-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール



【0017】

【化5】

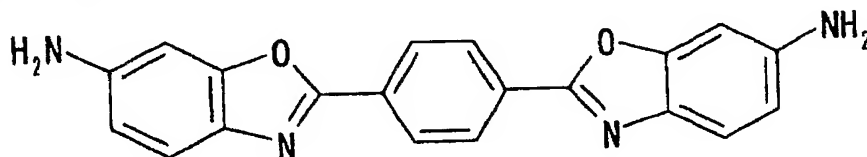
2,2'-p- フェニレンビス(5-アミノベンゾオキサゾール)



【0018】

【化6】

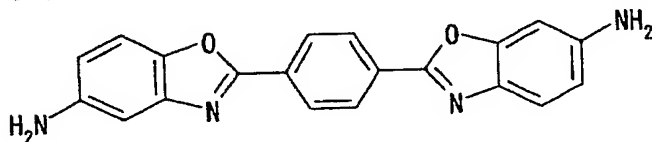
2,2'-p- フェニレンビス(6-アミノベンゾオキサゾール)



【0019】

【化7】

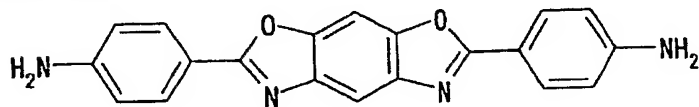
1-(5-アミノベンゾオキサゾロ)-4-(6-アミノベンゾオキサゾロ)ベンゼン



【0020】

【化8】

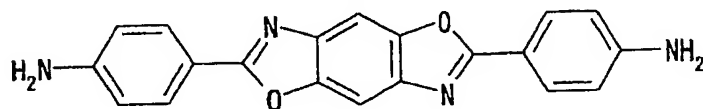
2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



【0021】

【化9】

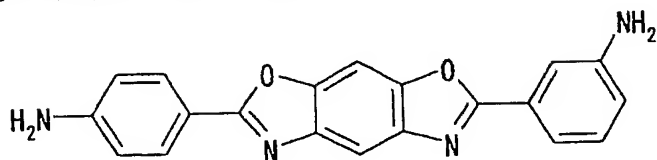
2,6-(4,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



【0022】

【化10】

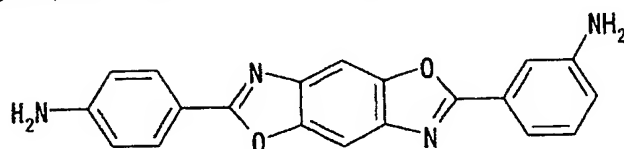
2,6-(3,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



【0023】

【化11】

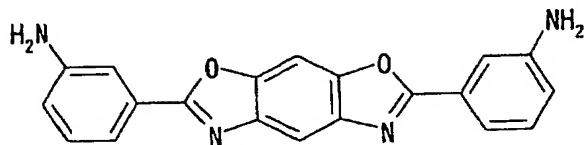
2,6-(3,4'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



【0024】

【化12】

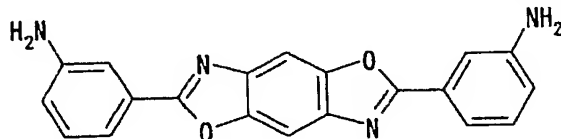
2,6-(3,3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール



【0025】

【化13】

2,6-(3,3'-ジアミノジフェニル)ベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビスオキサゾール



【0026】

これらの中でも、合成のし易さの観点から、アミノ（アミノフェニル）ベンゾオキサゾールの各異性体が好ましい。ここで、「各異性体」とは、アミノ（アミノフェニル）ベンゾオキサゾールが有する2つアミノ基が配位位置に応じて定められる各異性体である（例；上記「化1」～「化4」に記載の各化合物）。これらのジアミンは、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0027】

本発明においては、全ジアミンの30モル%未満であれば下記に例示されるベンゾオキサゾール構造を有しないジアミン類を一種または二種以上、併用しても構わない。そのようなジアミン類としては、例えば、4,4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、2,2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、

m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、

【0028】

3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、

【0029】

2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3-メチルフェニル]プロパン、2-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-2-[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4'-ビス[(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、

【0030】

ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、4, 4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、

ン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェノキシ- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-フルオロフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-メチルフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノ-6-シアノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4, 5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-5'-ビフェノキシベンゾフェノン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、2, 6-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾニトリルおよび上記芳香族ジアミンにおける芳香環上の水素原子の一部もしくは全てがハロゲン原子、炭素数 1~3 のアルキル基またはアルコキシル基、シアノ基、またはアルキル基またはアルコキシル基の水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換された炭素数 1~3 のハロゲン化アルキル基またはアルコキシル基で置換された芳香族ジアミン等が挙げられる。

【0031】

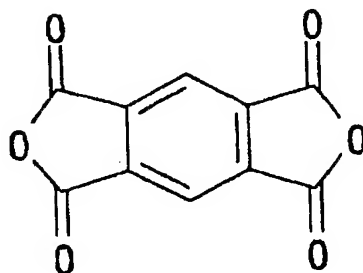
<芳香族テトラカルボン酸無水物類>

本発明で用いられるテトラカルボン酸無水物は芳香族テトラカルボン酸無水物類である。芳香族テトラカルボン酸無水物類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

【0032】

【化14】

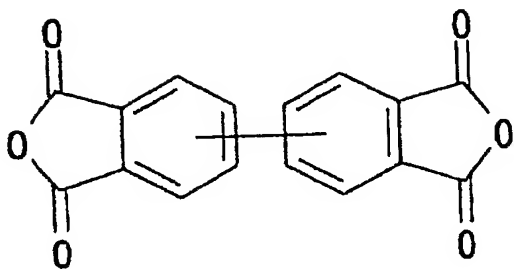
ピロメリット酸無水物



【0033】

【化15】

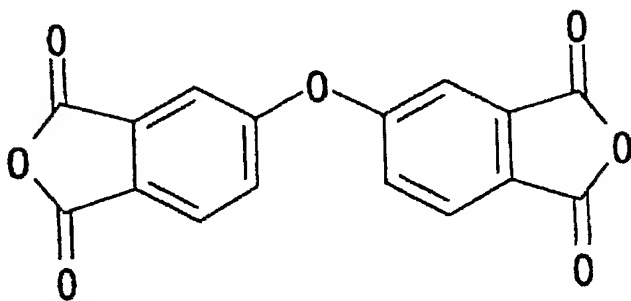
3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物



【0034】

【化16】

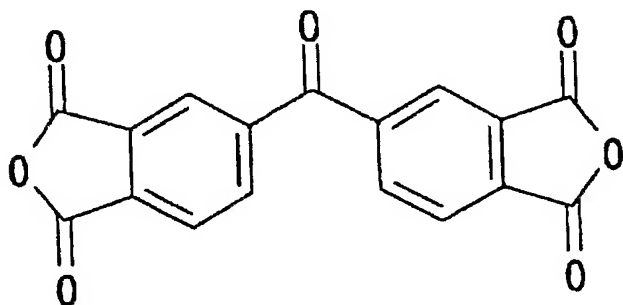
4,4'-オキシジフタル酸無水物



【0035】

【化17】

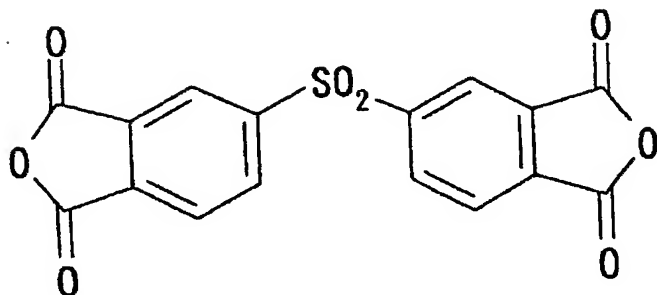
3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物



【0036】

【化18】

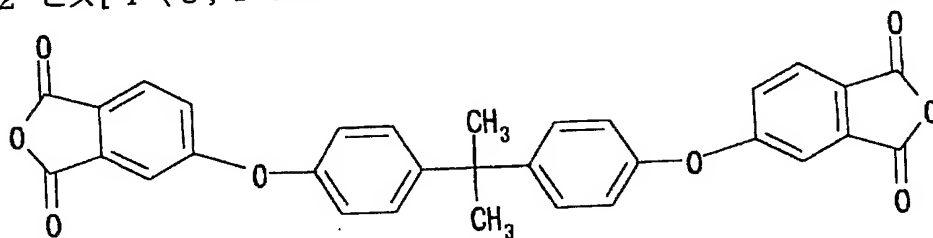
3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物



【0037】

【化19】

2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン酸無水物



【0038】

これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

本発明においては、全テトラカルボン酸二無水物の30モル%未満であれば下記に例示される非芳香族のテトラカルボン酸二無水物類を一種または二種以上、併用しても構わない。そのようなテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ペンタン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3-エチルシクロヘキサ-1-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサン-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-メチル-3-エチルシクロヘキサ-1-エン-3-(1,2),5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-エチルシクロヘキサン-1-(1,2),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサン-1-(2,3),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2,3),3-(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、

【0039】

ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、1-プロピルシクロヘキサン-1-(2,3),3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,3-ジプロピルシクロヘキサン-1-(2,3),3-(2,3)-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらのテトラカルボン

酸二無水物は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0040】

本発明のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムには、フィルム表面に微細な凹凸を形成するためのいわゆる滑材を添加することが出来る。滑材としては有機、無機の $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の平均粒子径を有する微粒子を用いることが出来る。滑材の添加量はフィルムの重量に対して 0.01 重量% ~ 3 %程度である。本発明では耐熱性の高い無機粒子の使用が好ましく、さらにはアルミナ、シリカ、酸化チタンなどの金属酸化物粒子の使用が好ましい。

【0041】

本発明のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは、まず、(a) ジアミン類とテトラカルボン酸無水物類とを溶媒中で縮合してポリアミド酸溶液を得て(以下、工程(a)ともいう。)、次いで、(b) ポリアミド酸溶液を支持体上に塗布して、乾燥することにより残留溶媒量が 50 質量%以下になるようにして自己支持性を有するポリアミド酸フィルム(グリーンフィルムともいう)を得る(以下、工程(b)ともいう。)、次いで、(c) 得られたグリーンフィルムを支持体から剥離し、 400°C 以上の温度領域で 5 分間以上滞留する温度プロファイルで熱処理する(以下、工程(c)ともいう。)ことにより製造される。

以下、本発明のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの製造方法(以下、単に本発明の製造方法という。)について詳説する。

【0042】

<工程(a)>

ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを重合してポリアミド酸を得るときに用いる溶媒は、原料となるモノマーおよび生成するポリアミド酸のいずれをも溶解するものであれば特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMPともいう)、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAcともいう)、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリックアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、ハロゲン化フェノール類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。溶媒の使用量は、原料となるモノマーを溶解するのに十分な量であればよく、具体的な使用量としては、モノマーを溶解した溶液に占めるモノマーの質量が、通常 $5 \sim 40$ 質量%、好ましくは $10 \sim 30$ 質量%となるような量が挙げられる。

【0043】

ポリアミド酸を得るための重合反応(以下、単に「重合反応」ともいう)の条件は従来公知の条件を適用すればよく、具体例として、有機溶媒中、 $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、 10 分 ~ 80 時間連続して攪拌および/または混合することが挙げられる。必要により重合反応を分割したり、温度を上下させてもかまわない。この場合に、両モノマーの添加順序には特に制限はないが、芳香族ジアミン類の溶液中に芳香族テトラカルボン酸無水物類を添加するのが好ましい。

【0044】

本発明のポリアミド酸は、 30°C でN-メチルピロリジノン中で 0.2 g/dl の濃度の溶液で測定した場合に、 2.0 dl/g 以上の還元粘度(η_{sp}/C)であることが好ましい。これらの比較的高い還元粘度にすることによって、物理的特性・化学的特性、例えば、引張破断強度、引張弾性率、引張破断伸度、熱膨張係数などの特性が優れている。より好ましくは、ポリアミド酸は、約 2.5 dl/g 以上の還元粘度、特に好ましくは約 3.0 dl/g 以上の還元粘度、特に好ましくは約 4.0 dl/g 以上の還元粘度である。

重合反応によって得られるポリアミド酸溶液に占めるポリアミド酸の濃度は、好ましくは $5 \sim 40$ 質量%、より好ましくは $10 \sim 30$ 質量%であり、前記溶液の粘度はブルックフィールド粘度計による測定(25°C)で、送液の安定性の点から、好ましくは $10 \sim 2$

000 Pa・sであり、より好ましくは100~1000 Pa・sである。

【0045】

重合反応中に真空脱泡することは、良質なポリアミド酸の有機溶媒溶液を製造するのに有効である。また、重合反応の前に芳香族ジアミン類に少量の末端封鎖剤を添加して重合を制御することを行ってもよい。末端封鎖剤としては、無水マレイン酸等といった炭素-炭素二重結合を有する化合物が挙げられる。無水マレイン酸を使用する場合の使用量は、芳香族ジアミン類1モル当たり好ましくは0.001~1.0モルである。

【0046】

<工程(b)>

ポリアミド酸溶液を塗布する支持体は、ポリアミド酸溶液をフィルム状に成形するに足る程度の平滑性、剛性を有していればよく、表面が金属、プラスチック、ガラス、磁器などであるドラムまたはベルト状回転体などが挙げられる。中でも、支持体の表面は好ましくは金属であり、より好ましくは錆びなくて耐腐食に優れるステンレスである。支持体の表面にはCr、Ni、Snなどの金属メッキを施してもよい。支持体表面は必要に応じて鏡面にしたり、あるいは梨地状に加工することができる。支持体へのポリアミド酸溶液の塗布は、スリット付き口金からの流延、押出機による押出し、スキージコーティング、リバースコーティング、ダイコーティング、アプリケーションコーティング、ワイヤーバーコーティング等を含むが、これらに限られず、従来公知の溶液の塗布手段を適宜用いることができる。

【0047】

上記に代わる支持体として、金属板(箔、膜、プレート)を挙げることができる。すなわち、後述するポリイミドベンゾオキサゾールフィルムをプリント配線基板用ベース基板の製造に用いる場合の一製法として、前記ベース基板の金属層となるべき金属板を支持体として、そこにポリアミド酸溶液を塗布するのである。この場合のポリアミド酸溶液の塗布手段は特に限定されず、コンマコーター、ナイフコーター、ロールコーター、リバースコーター、ダイコーター、グラビアコーター、ワイヤーバー等公知の塗布手段を挙げることができる。

工程(b)においては、得られるグリーンフィルムの全質量に対する残留溶媒量(質量%)は、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下であり、さらに好ましくは35質量%以下である。該残留溶媒量が50質量%より大きくなる場合は、ハンドリング性に劣るため好ましくない。該残留溶媒量の下限は特に限定はないが、イミド化反応工程でのフィルム破断を防止するためには、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。該残留溶媒量は、TGA(熱重量分析)またはゲル浸透クロマトグラフ(GPC)等により、測定(算出)することができる。

【0048】

フィルム全質量に対する残留溶媒量が所定の範囲であるグリーンフィルム(自己支持性を有するポリアミド酸溶液のフィルム)を得るための乾燥条件としては、例えば、N、N-ジメチルアセトアミドやN-メチルピロリドン(以下、NMP)を溶媒として用いる場合は、乾燥温度は、好ましくは70~130℃、より好ましくは75~125℃であり、さらに好ましくは80~120℃である。乾燥温度が130℃より高い場合は、分子量低下がおこり、グリーンフィルムが脆くなりやすい。また、グリーンフィルム製造時にイミド化が一部進行し、イミド化工程時に所望の物性が得られにくくなる。また70℃より低い場合は、乾燥時間が長くなり、分子量低下がおこりやすく、また乾燥不十分でハンドリング性が悪くなる傾向がある。また、乾燥時間としては乾燥温度にもよるが、好ましくは10~90分間であり、より好ましくは15~80分間である。乾燥時間が90分間より長い場合は、分子量低下がおこり、フィルムが脆くなりやすく、また10分間より短い場合は、乾燥不十分でハンドリング性が悪くなる傾向がある。また、乾燥効率の向上または乾燥時の気泡発生の抑制のために、70~130℃の範囲で温度を段階的に昇温して、乾燥してもよい。そのような条件を達する乾燥装置も従来公知のものを適用でき、熱風、熱窒素、遠赤外線、高周波誘導加熱などを挙げることができる。

【0049】

<工程(c)>

工程(b)で得られたグリーンフィルムを所定の条件でイミド化することで高温での揮発水分量が10000ppm以下であるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを得ることができる。

イミド化の具体的な方法としては、従来公知のイミド化反応を適宜用いることが可能である。例えば、閉環触媒や脱水剤を含まないポリアミド酸溶液を用いて、必要により延伸処理を施した後に、加熱処理に供することでイミド化反応を進行させる方法(所謂、熱閉環法)やポリアミド酸溶液に閉環触媒および脱水剤を含有させておいて、上記閉環触媒および脱水剤の作用によってイミド化反応を行わせる、化学閉環法を挙げることができる。

【0050】

乾燥時の空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RHの空洞共振摂動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比が1.00から1.10の範囲であるポリイミドベンゾオキサゾールフィルムであり、高温での揮発水分量が少ないポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを得るためには、熱閉環法および化学閉環法のいずれにおいても、400℃以上の温度領域で、5分間以上滞留する温度プロファイルで熱処理する必要がある、好ましくは400℃~430℃の温度範囲で20分以上、より好ましくは430~460℃の温度範囲で10分間以上、さらに好ましくは460~500℃の温度範囲で5分間以上滞留する温度プロファイルである。グリーンフィルムに係る温度プロファイルで熱処理することにより、高温での揮発水分量が所定の範囲以下になるようにイミド化反応を進行させることができる。

温度プロファイルの温度および時間の上限は特に限定はないが、フィルムの分解を回避するためには、温度は600℃以下、好ましくは550℃以下であり、生産性を考慮すれば、時間は60分間以下、好ましくは40分間以下、さらに好ましくは30分間以下である。

【0051】

化学閉環法では、ポリアミド酸溶液を支持体に塗布した後、イミド化反応を一部進行させて自己支持性を有するフィルムを形成した後に、加熱によってイミド化を完全に行わせることができる。この場合、イミド化反応を一部進行させる条件は、100~200℃による3~20分間の熱処理であり、その後、上記温度プロファイルで熱処理すればよい。

【0052】

閉環触媒をポリアミド酸溶液に加えるタイミングは特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。閉環触媒の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどといった脂肪族第3級アミンや、イソキノリン、ピリジン、ペータピコリンなどといった複素環式第3級アミンなどが挙げられ、中でも、複素環式第3級アミンから選ばれる少なくとも一種のアミンが好ましい。ポリアミド酸1モルに対する閉環触媒の使用量は特に限定はないが、好ましくは0.5~8モルである。

【0053】

脱水剤をポリアミド酸溶液に加えるタイミングも特に限定はなく、ポリアミド酸を得るための重合反応を行う前に予め加えておいてもよい。脱水剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などといった脂肪族カルボン酸無水物や、無水安息香酸などといった芳香族カルボン酸無水物などが挙げられ、中でも、無水酢酸、無水安息香酸あるいはそれらの混合物が好ましい。また、ポリアミド酸1モルに対する脱水剤の使用量は特に限定はないが、好ましくは0.1~4モルである。脱水剤を用いる場合には、アセチルアセトンなどといったゲル化遅延剤を併用してもよい。

【0054】

ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの厚さは特に限定されないが、後述するプリント配線基板用ベース基板に用いることを考慮すると、通常5~150 μm 、好ましくは8~50 μm である。この厚さはポリアミド酸溶液を支持体に塗布する際の塗布量や、ポリアミド酸溶液の濃度によって容易に制御し得る。

【0055】

次に、上述したポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを用いたプリント配線基板用ベース基板を例に説明する。

ここで、「プリント配線基板用ベース基板」とは、絶縁板の少なくとも片面に金属層を積層してなる構成の略平板状の基板である。積層される金属層は、エッチング等の加工によって回路を形成することが意図される回路用の金属層であってもよいし、特に後加工をせずに絶縁板と一緒に放熱等の目的に用いられる金属層であってもよい。

「プリント配線基板用ベース基板」の用途としては、FPC、TAB用キャリアテープ等が、高温環境下における膨れや剥がれが小さいという本発明のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの特徴を活かすことができるため好ましい。

【0056】

ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの少なくとも片面に積層される金属は特に限定はなく、好ましくは銅、アルミニウム、ステンレス鋼などである。積層手段は特に問わず、以下のような手段が例示される。

- ・ 接着剤を用いて、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムに金属板を貼り付ける手段、
- ・ 金属板を支持体として、そこにポリアミド酸溶液を塗布して上述のようにイミド化してフィルムを形成させる手段、
- ・ ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムに蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの真空コーティング技術を用いて金属層を形成する手段、
- ・ 無電解めっき、電気めっきなどの湿式メッキ法により金属層をポリイミドベンゾオキサゾールフィルムに形成する手段。

これらの手段を単独で、あるいは組み合わせることによってポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの少なくとも片面に金属層を積層することができる。

【0057】

金属層の厚さは特に制限はないが、当該金属層を回路用（導電性）とする場合には、その金属層の厚さは好ましくは $1 \sim 35 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $3 \sim 18 \mu\text{m}$ である。金属層を貼り合わせたポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを放熱基板として用いる場合には、金属層の厚さは、好ましくは $50 \sim 3000 \mu\text{m}$ である。この金属層のポリイミドと接着される表面の表面粗さについては特に限定されないが、JIS B 0601（表面粗さの定義と表示）における、中心線平均粗さ（以下 R_a と記載する）および十点平均粗さ（以下 R_z と記載する）で表示される値が、 R_a については $0.1 \mu\text{m}$ 以下、 R_z については $1.00 \mu\text{m}$ 以下であるものがフィルムと金属層との接着性向上の効果が大きく好ましい。その中でも特にこれらの条件を同時に満足するものが好ましい。なお、 R_a および R_z は小さいほど好ましいが、入手・加工の容易さから R_a の下限は $0.0001 \mu\text{m}$ 、 R_z の下限は $0.001 \mu\text{m}$ が例示される。

【0058】

本発明で使用する金属層の表面には、金属単体や金属酸化物などといった無機物の塗膜を形成してもよい。また金属層の表面を、カップリング剤（アミノシラン、エポキシシランなど）による処理、サンドブラスト処理、ホーリング処理、コロナ処理、プラズマ処理、エッチング処理などに供してもよい。同様に、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの表面をホーニング処理、コロナ処理、プラズマ処理、エッチング処理などに供してもよい。

【実施例】

【0059】

以下、本発明の有効性を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例における物性の評価方法は以下の通りである。

【0060】

1. ポリアミド酸の還元粘度（ η_{sp}/C ）

ポリマー濃度が 0.2 g/dl となるようにN、N-ジメチルアセトアミドもしくはN-メチル-2-ピロリドンに溶解した溶液をウベローデ型の粘度管により 30°C で測定し

た。

【0061】

2. 残溶媒量の測定方法

TGA装置(MACサイエンス社製TG-DTA2000S)を用い、前駆体フィルムを、窒素気流中にて、室温から10℃/分にて400℃まで昇温、400℃にて30分間保持した後の加熱重量減を測定し、その重量減少率を、重量減少は全て残溶媒が揮発したものと仮定して、残溶媒量(質量%)とした。

【0062】

3. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムのフィルム厚さ

フィルムの厚さは、マイクロメーター(ファインリ्यूフ社製、ミリトロン1245D)を用いて測定した。

【0063】

4. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの引張弾性率、引張破断強度および引張破断伸度

乾燥後のフィルムを長手方向(MD方向)および幅方向(TD方向)にそれぞれ長さ100mm、幅10mmの短冊状に切り出して試験片とし、引張試験機(島津製作所製オートグラフ(R)機種名AG-5000A)を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離40mmの条件で、MD方向、TD方向それぞれについて測定し、引張弾性率、引張破断強度及び引張破断伸度を求めた。

【0064】

5. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの線膨張係数(CTE)

測定対象のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムについて、下記条件でMD方向およびTD方向の伸縮率を測定し、30℃~45℃、45℃~60℃、・・・と15℃の間隔での伸縮率/温度を測定し、この測定を300℃まで行い、全測定値の平均値をCTEとして算出した。MD方向とTD方向の意味は上記「3.」の測定と同じである。

装置名	;	MACサイエンス社製TMA4000S
試料長さ	;	20mm
試料幅	;	2mm
昇温開始温度	;	25℃
昇温終了温度	;	400℃
昇温速度	;	5℃/min
雰囲気	;	アルゴン

【0065】

6. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの融点、ガラス転移温度

試料を下記条件でDSC測定し、融点(融解ピーク温度 T_{pm})とガラス転移点(T_m)をJIS K 7121に準拠して下記測定条件で求めた。

装置名	;	MACサイエンス社製DSC3100S
パン	;	アルミパン(非気密型)
試料重量	;	4mg
昇温開始温度	;	30℃
昇温速度	;	20℃/min
雰囲気	;	アルゴン

【0066】

7. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの熱分解温度

熱分解温度は、十分に乾燥した試料を下記条件でTGA測定(熱天秤測定)して、5%重量減をもって規定した。

装置名	;	MACサイエンス社製TG-DTA2000S
パン	;	アルミパン(非気密型)
試料重量	;	10mg
昇温開始温度	;	30℃

昇温速度 ; 20℃/min
雰囲気 ; アルゴン

【0067】

8. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの高温での揮発水分量

キューリーポイント型熱分解装置を用いて、GCMS法より、揮発水分量を求めた。

あらかじめ加熱乾燥処理した日本分析工業製500℃用パイロホイルに、試料(目安8mg)を精秤し(秤量値をA(mg)とする。)、熱分解装置内保温温度を170℃にセットして、試料ホイルを導入、7分間ヘリウムパージして、フィルム中に吸着している水を予備乾燥除去した。その後、直ちに発振操作により500℃で10秒で加熱した。その500℃での10秒間の加熱中にフィルムから揮発する水分について、GCMSで $m/z=18$ の水イオンピークを検出した。このピーク面積を求め、絶対検量線法により発生水分量B(μg)を求めた。検量線は、無水硫酸ナトリウムによる脱水メタノールを調製試薬として、一定量の水を2水準以上添加した標準液を調製し、GCMSにより $m/z=18$ のピーク面積を用いて作成した。このときに検量線を $y=ax+b$ (a:傾き、b:切片、y:発生水分量B(μg)、x:ピーク面積)とした。ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムに対する高温での揮発水分量は次式により算出した。

$$\text{高温での揮発水分量 (ppm)} = B(\mu g) / \{A(mg) \times 1000\}$$

熱分解GCMS条件

装置: HP5971A (HP社製GCMS)、JHS-3 (日本分析工業社製熱分解装置)

カラム: PORAPLOT-Q (ジエールサイエンス社製)、 $\phi 0.32\text{mm} \times 10\text{m}$

カラム温度: 60℃一定

流量: He 0.7ml/min、スプリット導入

【0068】

9. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの半田耐熱性、接点不良率

<接着剤の調製>

接着剤として、(A) ポリアミド樹脂(酸性分:ダイマー酸、アミン成分:ヘキサメチレンジアミン、酸価1.0、アミン価0)、(B) エポキシ樹脂I:4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル(エポキシ当量:190)(C) エポキシ樹脂II.ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量:186)、(D) フェノール樹脂レゾールフェノールCKM-1282(昭和高分子(株)製)、(E) 添加剤2-ヘプタデシルイミダゾールをそれぞれ50.0:8.0:12.0:29.5:0.5の割合(質量比)で配合し、接着剤を得た。

【0069】

<ビルドアップ多層配線板の製造>

FR4の4層プリント配線板をコア層とし、図1に示されるビルドアップ多層プリント配線板を試作した。コア層表面の銅箔厚みは $25\mu\text{m}$ である。まずポリイミドフィルムの片面に接着剤溶液を塗布し、 $80^\circ\text{C} \times 40$ 分間にて乾燥させた。接着剤の乾燥膜厚は $25\mu\text{m}$ とした。ついで、コア基板の両面に接着剤を塗布したポリイミドフィルムを重ね真空ラミネータにて仮圧着し、次いで、 150°C に加熱した熱板プレスにて実加重 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ に30分間プレスした。穴開けにはYAGレーザーを用いた。ビア径は $150\mu\text{m}$ である。穴開け後、デスミア処理を行い、水洗後に基板全面をプラズマ処理した後に、コンディショニング、触媒付与、活性化を経て、ホルマリン還元浴にて $0.8\mu\text{m}$ 厚の無電解銅メッキを行い、次いで硫酸銅メッキ浴にて電気厚付けメッキ・ビアフィルメッキを実施、表面をバフ研磨して平面性を確保した段階の銅箔厚みは $15\mu\text{m}$ であった。パターン形成は $25\mu\text{m}$ 厚のドライフィルムレジストを、ラミネート、露光、現像し、塩化第二銅溶液にてエッチングした後にレジスト剥離、希硫酸洗浄を行い細線幅 $70\mu\text{m}$ の導体パターンを形成した。

【0070】

<半田耐熱性>

第2ビルドアップ層形成は、ポリイミドフィルムに塗布する接着剤を $15\mu\text{m}$ とした他は、第1ビルドアップ層と同様に行った。以上の工程を経て、両面に各2層のビルドアップ層を有する、合計8層の多層プリント配線板を得た。

得られた多層プリント配線板を、 280°C に加熱した錫-銅-銀系の鉛フリー半田槽に10秒間浸漬し、剥離、膨れ等の有無を目視にて観察した。

次いで、エタック(R)温度サイクル試験装置(楠本化成(株)製)に装填して、 -50°C の低温と 150°C の高温との間を30分ごとに繰り返して加熱冷却させる加熱冷却サイクル試験を100時間実施、試験後に 280°C に加熱した錫-銅-銀系の鉛フリー半田槽に10秒間浸漬し、剥離、膨れ等の有無を目視にて観察した。

【0071】

<接点不良率>

得られた多層プリント配線板($25.4\text{mm}\times 25.4\text{mm}$)に $7\text{mm}\times 7\text{mm}$ の半導体チップをフェイスダウンボンディングにて搭載した。接点数は256である。

当該パッケージをエタック(R)温度サイクル試験装置(楠本化成(株)製)に装填し、 -50°C の低温と 150°C の高温との間を30分ごとに繰り返して加熱冷却させるサイクル試験を500時間行い。試験後に導通検査を行い、接続点の不良率を求めた。

【0072】

10. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの比誘電率

(試験片の作製)

ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを、必要厚みになる枚数重ね、 $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ の荷重を加えて圧着して $1.6\text{mm}\times 1.5\text{mm}\times 75\text{mm}$ の角柱状試験片を作製した。

この角柱状試験片を用いて、乾燥サンプルおよび調湿サンプルを次の通り調製した。乾燥サンプルは、角柱状試験片を 120°C 、 24hrs の条件で真空乾燥することで得た。また、調湿サンプルは、角柱状試験片を 20°C 、 $65\%\text{RH}$ の恒温恒湿条件のもと94時間調湿することで得た。誘電特性測定は、乾燥もしくは調湿が終了次第、即座に測定を行うか、もしくは誘電特性測定実施までアルミ袋に窒素雰囲気下で保存することで、乾燥および調湿時のフィルム状態を保持させた。

(試験片の測定)

上記試料についてアジレントテクノロジー社製、N5250Aミリ波PNAシリーズ・ネットワーク・アナライザを用い、空洞共振摂動法により 100GHz での比誘電率を測定した。

【0073】

11. ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの密度

ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを、 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ のサイズに切り出し、密度測定に供した。この切り出しサンプルを、硝酸カルシウム水溶液で調製した密度勾配管に投入し、予め投入したフロートの位置-密度の検量線および5時間後のサンプル位置から、密度を測定した。なお、密度勾配管の液温は 30°C である。

【0074】

(実施例1)

<重合例1>

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(化1)450質量部と5-アミノ-2-(m-アミノフェニル)ベンゾオキサゾール(化3)50質量部とを仕込んだ。次いで、N,N-ジメチルアセトアミド5100質量部を加えて完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物485質量部を加え、 25°C の反応温度で40時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液Aが得られた。このものの η_{sp}/C は4.0であった。

<フィルムの製造例1>

続いてこのポリアミド酸溶液をステンレスベルトに、スキージ/ベルト間のギャップを

650 μm としてコーティングし、90℃にて60分間乾燥した。乾燥後に自己支持性となったポリアミド酸フィルムをステンレスベルトから剥離し厚み40 μm のグリーンフィルムを得た。このときのグリーンフィルムの残溶媒量は35質量%であった。得られたグリーンフィルムを、連続式の乾燥炉に通し、170℃にて3分間熱処理した後、450℃まで、約70℃/分にて昇温し、450℃にて10分間熱処理し、5分間かけて室温まで冷却、厚み25 μm の褐色のポリイミドベンゾオキサゾールフィルム（フィルム1）を得た。得られたポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの特性値を評価した。また、得られたポリイミドベンゾオキサゾールフィルムを用いビルドアップ多層配線板を製造し、半田耐熱性および接点不良率を評価した。それぞれの結果を表1に示す。

【0075】

（実施例2）

熱処理の温度プロファイルを、表1に示したとおりにしたこと以外は実施例1と同様にして、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムおよびビルドアップ多層配線板を得、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

（比較例1、2）

<重合例2>

窒素導入管、温度計、攪拌棒を備えた反応容器内を窒素置換した後、5-アミノ-2-（p-アミノフェニル）ベンゾオキサゾール（化1）450質量部と5-アミノ-2-（m-アミノフェニル）ベンゾオキサゾール（化3）50質量部とを仕込んだ。次いで、N-メチルピロリドン5100質量部を加えて完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物485質量部を加え、25℃の反応温度で40時間攪拌すると、褐色で粘調なポリアミド酸溶液Bが得られた。このものの η_{sp}/C は4.1であった。

以下、得られたポリアミド酸溶液を用い、熱処理の温度プロファイルを、表1に示したとおりにしたこと以外は実施例1と同様にして、ポリイミドベンゾオキサゾールフィルムおよびビルドアップ多層配線板を得、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

【0076】

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ポリアミド酸ドープの溶媒			DMAc	DMAc	NMP	DMAc
GF 残存溶媒量		質量%	35	32	38	41
熱処理	開始温度	℃	170	200	170	200
	昇温速度	℃/分	70	60	70	60
	到達温度	℃	450	480	450	380
	滞留時間	分	10	15	3	30
厚さ		μm	25	25	25	25
引張破断強度	MD	MPa	350	380	290	330
	TD	MPa	340	370	280	310
引張弾性率	MD	GPa	7.8	9.4	4.0	7.3
	TD	GPa	7.8	9.3	3.8	7.0
引張破断伸度	MD	%	32	26	61	49
	TD	%	33	27	57	46
CTE	MD	ppm	6	3	23	19
	TD	ppm	4	4	21	17
融点		℃	無	無	無	無
ガラス転移温度		℃	無	無	無	無
熱分解温度		℃	610	623	585	610
高温での揮発水分量		ppm	4500	2300	12000	23000
ϵ_D		—	2.9	2.7	3.1	3.2
ϵ_{65}		—	3.0	2.8	3.5	3.7
$\epsilon_{65} / \epsilon_D$		—	1.03	1.04	1.13	1.16
半田耐熱性	温度サイクル後		良好	良好	腫れ発生	腫れ発生
接点不良率	温度サイクル後		5.2	4.3	97	0.5

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

DMAc: N, N-ジメチルアセトアミド

MD: 縦方向 (機械流れ方向)

TD: 横方向

【0077】

高温での揮発水分量が 10000 ppm 以下である、実施例 1 および 2 のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムの半田耐熱性および接点不良率は良好であったが、比較例 1 および 2 においては加熱冷却サイクル試験後に半田耐熱テストではれが発生し、接点不良率も悪いものであった。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは、乾燥時の空洞共振摂動法によって測定される 100 GHz の比誘電率 ϵ_D に対する 20℃、65% RH の空洞共振摂動法によって測定される 100 GHz の比誘電率 ϵ_{65} の比が 1.00 から 1.10 の範囲であり、高温での揮発水分量が極めて少ないので基材フィルムとして各種電子部品積層体に用いた場合、環境特に湿度の変動にその性能が依存することなく、高温で使用した場合に、膨れや剥がれの発生を防止できる。

したがって本発明のポリイミドベンゾオキサゾールフィルムは、極めて高温で使用するフレキシブルプリント配線用銅張基板 (FPC) やテープ・オートメテッド・ボンディング (TAB) 用キャリアテープなどの製造に用いる基材フィルムとして有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湿度依存の少ない、耐熱性、高周波対応、フレキシブル性をより高いレベルで全て具備した有機材料からなるフィルムを提供すること。

【解決手段】 ベンゾオキサゾール構造を有する芳香族ジアミン類と、芳香族テトラカルボン酸無水物類とを反応させて得られるポリイミドベンゾオキサゾールを主成分とするフィルムであって、120℃、24時間の条件で真空乾燥したフィルムの空洞共振振動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_D に対する20℃、65%RHの恒温恒湿条件のもと94時間調湿したフィルムの空洞共振振動法によって測定される100GHzの比誘電率 ϵ_{65} の比 ϵ_{65}/ϵ_D が1.00～1.10の範囲であることを特徴とするポリイミドベンゾオキサゾールフィルム500℃で10秒間加熱する間に揮発する水分量が、5000ppm以下であるポリイミドベンゾオキサゾールフィルム。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 2 6 3 8 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社